

# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 1. Juli 2004 (01.07.2004)

**PCT** 

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/054982 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C07D 231/14, 333/38, 327/06, 307/68, 277/20, 213/82, 207/34, A01N 43/02, 43/08, 43/10, 43/18, 43/56

Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen (DE). GREUL, Jörg, Nico [DE/DE]; Am Sandberg 30 a, 42799 Leichlingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2003/013498

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Dezember 2003 (01.12.2003)

(25) Einreichungssprache:

102 58 314.5

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

(30) Angaben zur Priorität: 13. Dezember 2002 (13.12.2002) DE

Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUNKEL, Ralf [DE/DE]; Krischerstr. 22, 40789 Monheim (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). RIECK, Heiko [DE/FR]; 9 rue Claude Monet, F-69110 Ste Foy les Lyon (FR). WACHENDORFF-NEU-MANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56555 Neuwied (DE). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Alte-61, 41470 Neuss (DE). LÖSEL, Peter brückerstr. [GB/DE]; Lohrstr. 90a, 51371 Leverkusen (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pator-Löh-str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

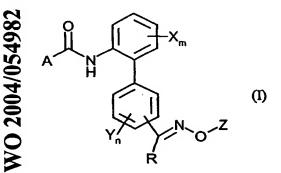
#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIPHENYLCARBOXAMIDES

(54) Bezeichnung: BIPHENYLCARBOXAMIDE



(57) Abstract: Disclosed are novel biphenylcarboxamides of formula (I), wherein R, Z, X, Y, m, n, and A have the meanings indicated in the description, several methods for producing said substances, the use thereof for controlling undesired microorganisms, novel intermediate products, and the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Neue Biphenylcarboxamide der Formel (I) in welcher R, Z, X, Y, m, n und A die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.

### **Biphenylcarboxamide**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Biphenylcarboxamide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche WO 93/11 117, WO 99/09 013, WO 00/14 071, EP-A 0 545 099 und EP-A 0 589 301). Insbesondere sind aus WO 02/08195 und WO 02/08197 Oxyiminomethyl substituierte Carboxamide bekannt. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Biphenylcarboxamide der Formel (I)

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

in welcher

- R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,
- Z für C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkinyl mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, oder (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl)- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl) steht,
- X und Y unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2, 3 oder 4 steht,
- n für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2, 3 oder 4 steht,

und

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Aminocarbonyl, Aminocarbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, steht und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio steht und

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl) mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen oder für Phenyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

R<sup>6</sup> für Halogen, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>11</sup> für Halogen, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>13</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R<sup>14</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

X1 für S (Schwefel), für SO, SO2 oder CH2 steht und

p für 0, 1 oder 2 steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>15</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>16</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>17</sup> für Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl oder für gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder Benzoyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und  $R^{22}$ 

für Wasserstoff, Halogen, C1-C4-Alkyl oder für C1-C4-Halogenalkyl mit 1

bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>23</sup> und R<sup>24</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

 $R^{25}$ für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

für einen Rest der Formel A

steht, worin

R<sup>26</sup> für Wasserstoff, Halogen, Amino, C1-C4-Alkylamino, Di-(C1-C4alkyl)amino, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

 $R^{27}$ für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

für einen Rest der Formel A

steht, worin

R<sup>28</sup> für Wasserstoff, Halogen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R<sup>29</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel



steht, worin

R<sup>30</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

 $R^{31}$  für Wasserstoff oder  $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$  steht und

R<sup>32</sup> für Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

oder

Ļ

A für einen Rest der Formel

steht, worin

 $R^{33}$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht, oder



steht, worin

R<sup>34</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

gefunden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z.B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.

Insbesondere in Bezug auf die Oxim-Doppelbindung treten E/Z-Isomere auf, wenn R für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl steht. Diese Isomere liegen in der Regel im Gemisch vor. Die im Folgenden in Strukturformeln angegebene Konfiguration umfasst immer beide Möglichkeiten. Der Einfachheit halber ist jeweils nur ein Isomer abgebildet.

Weiterhin wurde gefunden, dass man Biphenylcarboxamide der Formel (I) erhält, indem man

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

in welcher

A die oben angegebenen Bedeutungen hat und

G für Halogen, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy steht,

mit Anilin-Derivaten der Formel (III)

$$H_2N$$
 $N O Z$ 
(III)

in welcher

R, Z, X, Y, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

# b) Carboxamid-Derivate der Formel (IV)

$$A = \begin{bmatrix} A & A & A \\ A & A \end{bmatrix}$$

$$(IV)$$

in welcher

A, X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Hal<sup>1</sup> für Brom oder Iod steht,

mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

$$G^{1}O_{B}OG^{2}$$

$$V_{n} N_{O}Z \qquad (V)$$

in welcher

R, Z, Y und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,



oder

### c) Carboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

$$A \longrightarrow H \longrightarrow X_m$$

$$G^1O \longrightarrow OG^2$$
(VI)

in welcher

A, X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben und

G1 und G2 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

mit Phenyloxim-Derivaten der Formel (VII)

in welcher

R, Z, Y und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Hal<sup>1</sup> für Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

### d) Biphenylacyl-Derivate der Formel (VIII)

in welcher

A, R, X, Y, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel (IX)

in welcher

Z die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

(IX)

oder

e) Hydroxyimino-Derivate der Formel (I-a)

in welcher

A, R, X, Y, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (X)

Z-E

(X)

in welcher

Z die oben angegebenen Bedeutungen hat,

E für Chlor, Brom, Iod, Methansulfonyl oder p-Toluolsulfonyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

f) Carboxamid-Derivate der Formel (IV)

in welcher

A, X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Hal<sup>1</sup> für Brom oder Iod steht,

mit Phenyloxim-Derivaten der Formel (VII)

in welcher

R, Z, Y und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Hal1 für Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Palladium- oder Platin-Katalysators und in Gegenwart von 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Biphenylcarboxamide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Biphenylcarboxamide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

Die erfindungsgemäßen Biphenylcarboxamide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

- R steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.
- Z steht <u>bevorzugt</u> für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, oder (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl).
- X und Y stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor und/oder Bromatomen.
- m steht <u>bevorzigt</u> für 0, 1, 2 oder 3, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht.
- n steht <u>bevorzugt</u> für 0, 1, 2 oder 3, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht.

### A steht bevorzugt für einen Rest der Formel

$$\mathbb{R}^1$$
 $\mathbb{R}^2$ 
 $\mathbb{R}^3$ 

worin

- R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Aminocarbonyl, Aminocarbonylmethyl, Aminocarbonylethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/ oder Bromatomen, Trifluormethylthio oder Difluormethylthio steht,
- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio steht und
- R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor und/oder Bromatomen oder für Phenyl steht.

#### A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl,
Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder
Bromatomen stehen und

R<sup>6</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen und

R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

R<sup>11</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Tri-fluormethylthio, Difluormethylthio steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>13</sup> für Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlorund/oder Bromatomen steht und

R<sup>14</sup> für Methyl oder Ethyl steht,

X1 für S (Schwefel), für SO, SO2 oder CH2 steht und

p für 0, 1 oder 2 steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>15</sup> für Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlorund/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>16</sup> für Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor-und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>17</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Isopropyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht und

R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Methylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor-und/oder Bromatomen stehen und

R<sup>22</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>23</sup> und R<sup>24</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Nitro, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor-und/oder Bromatomen stehen und

R<sup>25</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>26</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht und

R<sup>27</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>28</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht und

R<sup>29</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>30</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>31</sup> für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

R<sup>32</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>33</sup> für Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor-und/oder Bromatomen steht.

A steht außerdem bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>34</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht.

R steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl.

Z steht <u>besonders bevorzugt</u> für Allyl, 2-Butenyl, 2-Methyl-allyl, 1-Methyl-allyl, 3-Methyl-2-butenyl, Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3,3-Difluorallyl, 3,3-Dichlorallyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopexylmethyl.

X und Y stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl,

tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio.

m steht besonders bevorzugt für 0 oder 1.

n steht <u>besonders bevorzugt</u> für 0, 1 oder 2, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 steht.

## A steht besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

$$\begin{array}{c}
R^1 \\
N \\
N \\
R^3
\end{array}$$

worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Monofluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Trifluormethylthio oder Difluormethylthio steht und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy,
 Methylthio oder Ethylthio steht und

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Phenyl steht.

#### A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>6</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy,
 Difluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Trichlormethoxy steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trichlormethoxy, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio oder Trichlormethylthio steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>11</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethoxy, Trichlormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy,

Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethoxy oder Trichlormethoxy steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

$$R^{14}$$
  $R^{13}$   $R^{13}$ 

worin

R<sup>13</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>14</sup> für Methyl oder Ethyl steht,

X1 für S (Schwefel), für SO, SO2 oder CH2 steht und

p für 0, 1 oder 2 steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>15</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>16</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

R<sup>17</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Hydroxymethyl oder Hydroxyethyl steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>22</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht.

A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>23</sup> und R<sup>24</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>25</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht.

# A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>26</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>27</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht.

# A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>28</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>29</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht.

# A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>30</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht.

### A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

R<sup>31</sup> für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

R<sup>32</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht.

## A steht außerdem besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>33</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht.

### A steht außerdem <u>besonders bevorzugt</u> für einen Rest der Formel

worin

R<sup>34</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht.

- R steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.
- Z steht ganz besonders bevorzugt für Allyl, 2-Butenyl, 2-Methyl-allyl, 1-Methyl-allyl, 3-Methyl-2-butenyl, Propargyl, 2-Butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3,3-Difluorallyl, Cyclopropylmethyl.
- X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor oder Methyl.
- Y steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio.
- m steht ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.
- n steht ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.

### A steht ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel



$$R^1$$
 $N$ 
 $R^2$ 
 $R^3$ 

R<sup>1</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Monofluormethyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl steht und

R<sup>3</sup> für Methyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

 $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor oder Methyl stehen und  $R^6$  für Methyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

 $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor oder Methyl stehen und  $R^9$  für Methyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>10</sup> für Iod, Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>10</sup> außerdem für Chlor oder Brom steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>11</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>13</sup> für Methyl oder Trifluormethyl steht und

R<sup>14</sup> für Methyl steht,

X1 für S (Schwefel) oder CH2 steht und

p für 0 oder 1 steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>15</sup> für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>16</sup> für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

R<sup>17</sup> für Fluor, Methyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht und

R<sup>19</sup> für Methyl oder Methoxymethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor oder Methyl stehen und

R<sup>22</sup> für Methyl oder Trifluormethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

 $R^{23}$  und  $R^{24}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor oder Methyl stehen und

R<sup>25</sup> für Methyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>26</sup> für Fluor, Chlor, Amino oder Methyl steht und

R<sup>27</sup> für Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>28</sup> für Fluor, Chlor, Amino oder Methyl steht und

R<sup>29</sup> für Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>30</sup> für Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>31</sup> für Methyl steht und

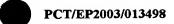
R<sup>32</sup> für Chlor oder Methyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>33</sup> für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

A steht außerdem ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel



R<sup>34</sup> für Wasserstoff, Chlor oder Methyl steht.

- R steht insbesondere ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.
- Z steht insbesondere ganz besonders bevorzugt für Allyl, 2-Methyl-allyl, 1-Methyl-allyl, 3-Methyl-2-butenyl, Propargyl, 2-Butinyl, 3,3-Difluorallyl, Cyclopropylmethyl.
- X steht insbesondere ganz besonders bevorzugt für Fluor.
- m steht insbesondere ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.
- n steht insbesondere ganz besonders bevorzugt für 0.
- A steht insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

$$R^1$$
 $N$ 
 $R^2$ 
 $R^3$ 

worin

R<sup>1</sup> für Methyl, Monofluormethyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl steht und

R<sup>3</sup> für Methyl steht.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils für Wasserstoff stehen und

R<sup>6</sup> für Methyl steht.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

R<sup>10</sup> für Iod, Methyl oder Trifluormethyl.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>11</sup> für Chlor oder Trifluormethyl steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff steht.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>13</sup> für Methyl oder Trifluormethyl steht und

X1 für S (Schwefel) steht und

p für 0 steht.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>17</sup> für Methyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht und

R<sup>19</sup> für Methyl steht.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> jeweils für Wasserstoff stehen und

R<sup>22</sup> für Methyl steht.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>26</sup> für Amino oder Methyl steht und

R<sup>27</sup> für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

A steht außerdem insbesondere ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel

worin

R<sup>33</sup> für Methyl steht.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I-1)

in welcher

R, Z, X, Y, m, n und A die oben angegebenen Bedeutungen haben. Es kommen jeweils alle Kombinationen der oben genannten allgemeinen, bevorzugten, besonders bevorzugten,

ganz besonders bevorzugten bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugten Bedeutungen infrage.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-1), in welcher X für Fluor steht und m für 0 oder 1 steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-1), in welcher n für 0 steht. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-1), in welcher R für Wasserstoff oder Methyl steht.

Außerdem besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher X für Fluor steht und m für 0 oder 1 steht.

Außerdem besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher n für 0 steht. Außerdem besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R für Wasserstoff oder Methyl steht.

Bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, welche die unter bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannten Substituenten tragen.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können. Mehrere Reste mit denselben Indizes wie beispielsweise m Reste X für m > 1, können gleich oder verschieden sein.

Durch Halogen substituierte Reste, wie z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

WO 2004/054982

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

Verwendet man 5-Fluor-1,3-dimethyl-*1H*-pyrazol-4-carbonylchlorid und 1-(2'-Aminobiphenyl-4-yl)-ethanon-*O*-allyl-oxim als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Verwendet man N-(2-Iodphenyl)-5-fluor-1,3-dimethyl-IH-pyrazol-4-carboxamid und 4-[1-(Allyloxyimino)-ethyl]-phenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Verwendet man 2-[(5-Fluor-1,3-dimethylpyrazol-4-yl)carbonylamino]phenyl-boronsäure und 1-(4-Brom-phenyl)-ethanon-O-allyl-oxim als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Verwendet man N-(4'-Acetyl-biphenyl-2-yl)-2-chlor-nicotinamid und O-(3,3-Dichlor-allyl)-hydroxylamin Hydrochlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Verwendet man 1,3-Dimethyl-1*H*-pyrazol-4-carbonsäure-(4'-{1-[hydroxyimino]-ethyl}-biphenyl-2-yl)-amid und 1,1,3-Trichlorpropen als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Verwendet man N-(2-Bromphenyl)-5-fluor-1,3-dimethyl-IH-pyrazol-4-carboxamid und 1-(4-Brom-phenyl)-ethanon-O-allyl-oxim als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und

4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

#### Erläuterung der Verfahren und Zwischenprodukte

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel steht A vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden. G steht bevorzugt für Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy oder Ethoxy, besonders bevorzugt für Chlor, Hydroxy oder Methoxy.

Die Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 93/11 117, EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301 und EP-A 0 589 313).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel haben R, Z, X, Y, m und n vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt für diese Reste bzw. diese Indices genannt wurden.

Die Anilin-Derivate der Formel (III) sind neu. Sie lassen sich teilweise nach bekannten Methoden herstellen (vgl. EP-A 0 545 099 und EP-A 0 589 301).

Man erhält Anilin-Derivate der Formel (III) außerdem, indem man

# g) 2-Halogenanilin-Derivate der allgemeinen Formel (XI)

in welcher

X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal<sup>2</sup> für Halogen steht,

mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

$$G^{1}O \longrightarrow DG^{2}$$

$$V_{n} \longrightarrow N \longrightarrow Z$$

$$(V)$$

in welcher R, Z, Y, n, G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

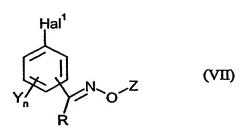
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Verdünnungsmittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

## h) Anilinboronsäuren der Formel (XII)

$$S^{1}O^{B}OG^{2}$$
 (XIII)

in welcher X, m, G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

mit Phenyloxim-Derivaten der Formel (VII)



in welcher R, Z, Y, n und Hal1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Verdünnungsmittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (g) und (l) (siehe unten) als Reaktionskomponenten benötigten 2-Halogenanilin-Derivate sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel haben X und m vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt für diese Reste bzw. diese Indices genannt wurden. Hal steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

2-Halogenanilin-Derivate der Formel (XI) sind kommerziell erhältlich oder lassen sich aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduktion herstellen.

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (h) und (j) (siehe unten) als Reaktionskomponenten benötigten Anilinboronsäuren sind durch die Formel (XII) allgemein definiert. In dieser Formel haben X und m vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt für diese Reste bzw. diese Indices genannt wurden. G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff.

Anilinboronsäuren der Formel (XII) sind kommerziell erhältlich.

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (f) als Ausgangsstoffe benötigten Carboxamid-Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen A, X und m vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bzw. diese Indices als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die Carboxamid-Derivate der Formel (IV) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 91/01311, EP-A 0 371 950).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) sowie des Verfahrens (g) zur Herstellung der Reaktionskomponenten benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel haben R, Z, Y und n vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt für diese Reste bzw. diese Indices genannt wurden. G<sup>I</sup> und G<sup>2</sup> stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff.

Die Boronsäure-Derivate der Formel (V) sind neu und lassen sich herstellen, indem man

# i) Phenylboronsäuren der Formel (XIII)

$$G^{1}O$$
 $G^{2}O$ 
 $Y_{n}$ 
 $(XIIII)$ 

in welcher R, Y, n, G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in welcher Z die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Verdünnungsmittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (i) und (l) (siehe unten) als Reaktionskomponenten benötigten Phenylboronsäuren sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel haben R, Y und n vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (l) bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt für diese Reste bzw. diese Indices genannt wurden. G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff.

Die Phenylboronsäuren der Formel (XIII) sind kommerziell erhältlich.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Reaktionskomponenten benötigten Carboxamid-Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel stehen A, X und m, vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bzw. diese Indices als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden. G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die Carboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind neu. Sie lassen sich herstellen, indem man

# j) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

$$A \longrightarrow G$$
 (II)

in welcher A und G die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Anilinboronsäuren der Formel (XII)

$$NH_2$$
 (XII)

in welcher X, m, G1 und G2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Verdünnungsmittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (f) sowie des Verfahrens (h) als Reaktionskomponenten benötigten Phenyloxim-Derivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R, Z, Y und n vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bzw. diese Indices als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die Phenyloxim-Derivate der Formel (VII) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. Synth. Commun. 2000, 30, 665-669, Synth. Commun. 1999, 29, 1697-1701).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Biphenylacyl-Derivate sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen A, R, X, Y, m und n für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bzw. diese Indices als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die Biphenylacyl-Derivate der Formel (VIII) sind neu. Sie lassen sich herstellen, indem man

k) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

$$\bigcap_{\mathsf{A} \subseteq \mathsf{G}} \mathsf{G}$$

in welcher A und G die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzaldehyd-anilin-Derivaten der Formel (XIV)



in welcher R, X, Y, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Verdünnungsmittels umsetzt.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Reaktionskomponenten benötigten 2-Benzaldehyd-anilin-Derivate sind durch die Formel (XIV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R, X, Y, m und n vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bzw. diese Indices als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die 2-Benzaldehyd-anilin-Derivate der Formel (XIV) sind neu. Sie lassen sich herstellen, indem man

# 1) Anilin-Derivate der Formel (XI)

in welcher X, m und Hal² die oben angegebenen Bedeutungen haben und

mit Phenylboronsäure-Derivaten der Formel (XIII)

$$G^{1}O$$
 $G^{2}O$ 
 $Y_{n}$ 
 $(XIIII)$ 

in welcher R, Y, n, G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Verdünnungsmittels umsetzt.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) sowie des Verfahrens (i) als Reaktionskomponenten benötigten Hydroxylamin-Derivate sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel hat Z vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt für diesen Rest genannt wurden. Bevorzugt werden die in der Beschreibung angegebenen Hydrochloride eingesetzt. Es können aber auch die freien Hydroxylamin-Derivate in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Hydroxylamin-Derivate der Formel (IX) sind kommerziell erhältlich.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyimino-Derivate sind durch die Formel (I-a) allgemein definiert. In dieser Formel steht A, R, X, Y, m und n vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bzw. diese Indices als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Die erfindungsgemäßen Hydroxyimino-Derivate der Formel (I-a) lassen sich nach einem der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (f) herstellen.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel steht Z vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere ganz besonders bevorzugt genannt wurden. E steht bevorzugt für Chlor, Brom, Iod, Methansulfonyl oder p-Toluolsulfonyl. E steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

Verbindungen der Formel (X) sind kommerziell erhältlich.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) jeweils alle für derartige Reaktionen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Es ist jedoch auch möglich, ohne zusätzliches Säurebindemittel zu arbeiten, oder die Aminkomponente in einem Überschuss einzusetzen, so dass sie gleichzeitig als Säurebindemittel fungiert.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) jeweils alle üblichen inerten, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfone, wie Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) jeweils in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d), (e) und (f) arbeitet man im allgemeinen jeweils unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, jeweils unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 Mol an Säurehalogenid der Formel (II) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuss an Anilin-Derivat der Formel (III) sowie 1 bis 3 Mol an Säurebindemittel ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die organische Phase abtrennt und nach dem Trocknen unter vermindertem Druck einengt. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 Mol an Carboxamid der Formel (IV) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuss an Boronsäure-Derivat der Formel (V) sowie 1 bis 5 Mol an Säurebindemittel ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, den Niederschlag abtrennt und trocknet. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man auf 1 Mol an Carboxamid-Boronsäure-Derivat der Formel (VI) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuss an Phenyloxim-Derivat der Formel (VII) sowie 1 bis 10 Mol an Säure-bindemittel und 0.5 bis 5 Molprozent eines Katalysators ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, den Niederschlag abtrennt und trocknet. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man auf 1 Mol an Biphenylacyl-Derivat der Formel (VIII) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuss an Hydroxylamin-Derivat der Formel (IX) sowie 1 bis 5 Mol an Säurebindemittel ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, den Niederschlag abtrennt, mit Wasser und Diisopropylether wäscht und anschließend trocknet. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man auf 1 Mol an Hydroxyimino-Derivat der Formel (I-a) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuss an Reagenz der Formel (X) sowie 1 bis 5 Mol an Säurebindemittel ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, den Niederschlag abtrennt und trocknet. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) setzt man auf 1 Mol an Carboxamid-Derivat der Formel (IV) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuss an Phenyloxim-Derivat der Formel (VII) sowie 1 bis 5 Mol an Säurebindemittel ein, sowie 1 bis 5 Mol eines Katalysators. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, den Niederschlag abtrennt und trocknet. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütertoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und

PCT/EP2003/013498

Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp.,

spp., Bursaphelenchus spp..

Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder

Pseudoperonospora cubensis;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau einsetzen, wie beispielsweise gegen Venturia-, Botrytis-, Sclerotinia-, Rhizoctonia-, Uncinula-, Sphaerotheca-, Podosphaera-, Alternaria- und Colletotrichum-Arten. Mit gutem Erfolg werden auch Reiskrankheiten, wie Pyricularia- und Pellicularia-Arten, bekämpft.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrags. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Sortenschutzrechte Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen, Injizieren und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:
Alternaria, wie Alternaria tenuis,
Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

### Fungizide:

2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine: Sulfur: Tebuconazole; Tecloftalam: Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethyl-ethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat; sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

#### Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

### Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentylisomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlorpyrifos (-ethyl), Chlorpyrifos, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron. Dialifos. Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439, Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomopthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenoropathrin, Fenoyrad, Fenoyrithrin, Fenoyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Japonilure, Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milberrycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemetonmethyl, Paccilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO 96/37494, WO 98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semicochemicals ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den

Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95 %, bevorzugt von 10 bis 75 %.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das zu schützende Material.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß im Materialschutz zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Konzentrate oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten

Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit Hemmstoffen vorliegen, die einen Abbau des Wirkstoffes nach Anwendung in der Umgebung der Pflanze, auf der Oberfläche von Pflanzenteilen oder in pflanzlichen Geweben vermindern.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung,

PCT/EP2003/013498

durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

### - 61 -

#### Herstellungsbeispiele

# Beispiel 1

# Verfahren (a)

0,300 g (1,126 mmol) 1-(2'-Amino-biphenyl-4-yl)-ethanon-O-allyl-oxim und 0,114 g (1,126 mmol) Triethylamin werden in 20 ml Toluol vorgelegt. Bei Raumtemperatur gibt man 0,199 g (1,126 mmol) 5-Fluor-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-carbonylchlorid in das Reaktionsgemisch und rührt 2 h bei 50°C nach. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Man erhält 0,44 g (94,4 % der Theorie) an 5-Fluor-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-carbonsäure-(4'-{1-(allyloxyimino)-ethyl}-biphenyl-2-yl)-amid (Verbindung 17, Tabelle 1) mit dem Schmelzpunkt 118°C.

## Verfahren (a)

0,300 g (1,000 mmol) 2'-Amino-biphenyl-4-carbaldehyd-O-allyl-oxim (III-1) und 0,120 g (1,000 mmol) Triethylamin werden in 15 ml Toluol vorgelegt. Bei Raumtemperatur gibt man 0,251 g (1,000 mmol) 4-Difluoromethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonylchlorid, gelöst in 5 ml Toluol, in das Reaktionsgemisch, heizt auf 50°C auf und lässt 3 h nachrühren. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und sodann unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Methyl-tert.-butylether 3:1) gereinigt.

Man erhält 0,30 g (49,6 % der Theorie) an 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbon-säure-[4'-(allyloxyimino-methyl)-biphenyl-2-yl]-amid (Verbindung 9, Tabelle 1).  $^{1}$ H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = 2,71$  ppm (s, 3H)

### Verfahren (b)

1,00 g (2,75 mmol) N-(2-Iodphenyl)-5-fluor-1,3-dimethyl-IH-pyrazol-4-carboxamid, 0,61 g (2,78 mmol) 4-[1-(Allyloxyimino)-ethyl]-phenylboronsäure und 0,20 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) werden bei Raumtemperatur in 15 ml Dimethoxyethan vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren eine Lösung von 1,18 g (11,14 mmol) Natriumcarbonat in 15 ml Wasser zugegeben. Man erhitzt auf Rückflusstemperatur und lässt 15 h nachrühren. Zur Aufarbeitung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Methyl-tert.-butylether 3:1) gereinigt.

Man erhält 0,13 g (10,5 % der Theorie) 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure-(4'-{1-(allyloxyimino)-ethyl}-biphenyl-2-yl)-amid (Verbindung 17, Tabelle 1) mit dem LogP (pH 2,3) = 3,80.

## Verfahren (d)

0,79 g (2,24 mmol) N-(4'-Acetyl-biphenyl-2-yl)-2-chlor-nicotinamid (VIII-1), 0,40 g (2,24 mmol) O-(3,3-Dichlor-allyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid und 0,22 g Natriumacetat werden in einem Gemisch aus 5 ml Methanol und 2 ml Wasser vorgelegt und 15 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird in 30 ml Wasser verrührt und anschließend mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 15 ml Wasser gewaschen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und sodann unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird in wenig heißem Hexan verrührt, abgekühlt und der Rückstand abgesaugt.

Man erhält 0,68 g (63,9 % der Theorie) an 2-Chlor-N-{4'-[1-(3,3-dichloro-allyloxyimino)-ethyl]-biphenyl-2-yl}-nicotinamid (Verbindung 63, Tabelle 1) mit dem LogP (pH 2,3) = 4,43.

## Verfahren (e)

1,00 g (2,87 mmol) 1,3-Dimethyl-1*H*-pyrazol-4-carbonsäure-{4'-[1-(hydroxyimino)-ethyl]-biphenyl-2-yl}-amid und 0,60 g Kaliumcarbonat (4,31 mmol) werden in 50 ml Acetonitril bei Raumtemperatur vorgelegt und sodann 0,417 g 1,1,3-Trichlorpropen (2,870 mmol), gelöst in 5 ml Acetonitril, zugegeben. Man bringt auf Rückflusstemperatur und rührt 15 h nach. Zur Aufarbeitung wird abgekühlt, über eine Nutsche abgesaugt und die Mutterlauge unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel (Hexan/Aceton 9:1) chromatographiert.

Man erhält 0,66 g (47,1 % der Theorie) an 1,3-Dimethyl-1*H*-pyrazol-4-carbonsäure-(4'-{1-[3,3-dichlor-allyloxyimino]-ethyl}-biphenyl-2-yl)-amid (Verbindung 54, Tabelle 1) als Feststoff mit dem LogP (pH 2,3) = 3,97.

Entsprechend den Beispielen 1 bis 5 sowie entsprechend den allgemeinen Verfahrensbeschreibungen und Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Biphenylcarboxamide der Formel (I-1) hergestellt.



Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
1	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	н	—сн <sub>2</sub> —	3,77	
2	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	н	—сн <sub>2</sub> —	4,16	
3	CI CI	н	—сн <sub>2</sub> —	3,57	
4	F <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	н	—СН <sub>2</sub> —	3,77	
5	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	н	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,91	107-109
6	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	3,47	88-90
7	F <sub>2</sub> HC N N CH <sub>3</sub>	Н	—сн <sub>2</sub> —	3,53	

	P
•	

Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
8	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>3</sub>	н	—CH <sub>2</sub> —	3,87	
9	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>3</sub>	н	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	. 3,65	
10	F <sub>2</sub> HC	Н	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,32	
11	F <sub>3</sub> C	Н	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	3,53	126
12	CI	н	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,30	88-90
13	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	Н	—СН <sub>2</sub> — <b>≡</b> СН	3,04	
14	CI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,61	78-80
15	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>3</sub>	СН₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,92	104-106
16	F <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	СН₃	CH <sub>2</sub>	3,81	155
17	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	СН3	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	3,80	118

_	

Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
18	F₂HC N N CH₃	СН₃	—CH₂ —CH₂	3,57	135-137
19	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	СН3	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	4,19	126-128
20	CH <sub>3</sub>	СН₃	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	4,54	76
21	CF <sub>3</sub>	СН₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4,31	118-120
22	S CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—сн <sub>2</sub> —	-4,69	78-79
23	CI	CH <sub>3</sub>	—СН <sub>2</sub> —<	3,86	96-97
24	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	СН3	—СН <sub>2</sub> —<	4,45	122-124
25	F <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	сн <sub>2</sub> <	4,05	149-150
26	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—сн <sub>2</sub> —	4,09	141-142
27	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—сн <sub>2</sub> —	4,56	115-116
28	CH3	CH <sub>3</sub>	—сн <sub>2</sub> —	4,43	116-117

PC'

Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
29	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	СН3	—сн <del>_</del>	3,42	142-144
30	F <sub>3</sub> C	СН₃	—сн <sub>2</sub> —	3,82	154-155
31	F <sub>3</sub> C	СН3	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	4,06	152
32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—сн <sub>2</sub> —	4,87	137-138
33	F₂HC N N CH₃	СН₃	—сн <sub>2</sub> —	3,82	170-171
34	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—сн <sub>2</sub> —	4,19	132-133
35	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	3,16	108-110
36	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,18	
37	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	СН₃	CH <sub>2</sub>	3,63	
38	CH3	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	4,14	

Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
39	CH <sub>3</sub>	СН3	—CH₂ —CH₂	4,38	
40	F <sub>3</sub> C	СН₃	—CH <sub>2</sub> ——CH <sub>3</sub>	3,67	
41	CI	СН₃	—CH <sub>2</sub> ——CH <sub>3</sub>	3,48	
42	CI	СН₃	CH <sub>3</sub>	2,89	
43	CH <sub>3</sub>	СН₃	—СН <sub>2</sub> ——СН <sub>3</sub>	4,33	
44	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	СН₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,49	
45	CH <sub>3</sub>	СН3	CH <sub>3</sub>	4,90	
46	F <sub>3</sub> C	СН₃	—CH₃ —CH₂	4,15	
47	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,52	
48	F <sub>3</sub> C	СН3	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,14	
49	S CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,92	
50	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub>	3,95	

Nr.	Α .	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
51	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,51	
52	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	СН₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,52	
53	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	СН₃	—CH₃ —CH₂	3,53	
54	H <sub>3</sub> C	CH₃	-CH <sub>2</sub> CI	3,97	
55	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	CH₃	—CH <sub>2</sub> ——CH <sub>3</sub>	3,06	
56	CH <sub>3</sub>	CH₃	-CH <sub>2</sub> CI	5,39	
57	F <sub>3</sub> C	СН3	CH <sub>3</sub>	4,41	
58	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,64	
59	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,65	
60	CI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,95	
61	CH₃	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CI	4,98	

PCT/EP2003/013498

Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
62	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	СН₃	—CH₂ CI	3,81	
63	CI	СН₃	—CH <sub>2</sub> CI	4,43	
64	CH <sub>3</sub>	СН₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,84	
65	CF <sub>3</sub>	СН₃	—CH₂ CI	5,05	
66	F <sub>3</sub> C N CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CI	4,83	
67	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	СН₃	—сн <sub>₂</sub> —≣сн	3,72	108
68	N CI	CH₃	—CH <sub>2</sub> —≡CH	3,16	130-132
69	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>3</sub>	СН3	CH <sub>2</sub> ≡CH	3,45	113-115
70	F <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> ≡CH	3,36	137-138
71	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	CH₃	CH <sub>2</sub> ≡=CH	3,27	109

Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
72	F <sub>2</sub> HC	СН3	—сн <del>₂ ≡</del> сн	3,14	107
73	ÇF <sub>3</sub>	СН3	—CH <sub>2</sub> ≡CH	3,83	140-142
74	S O CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> ≡CH	3,81	108-110
75	F <sub>3</sub> C N CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—СН <del>₂ ≡</del> СН	3,6	131-133
76	CH <sub>3</sub>	CH₃	—CH <sub>2</sub> ≡CH	3,94	109-110
77	CH₃	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> ≡CH	3,59	
78	H <sub>3</sub> C N N CH <sub>3</sub>	СН3	—СН <del>₂ ≡</del> СН	2,75	98-101
79		CH <sub>3</sub>	СН <sub>2</sub> <b>=</b> СН	3,81	122
80	Br	CH <sub>3</sub>	—СН <sub>2</sub> ——СН	3,74	116-118
81	C	СН3	—CH <sub>2</sub> ≡CH	3,73	120
82		н	—сн <sub>2</sub> <u>=</u> сн	2,92	126-128

Nr.	A	R	Z	LogP (pH 2.3)	Fp. (°C)
83	F <sub>3</sub> C N S CH <sub>3</sub>	н	—сн₂—≡сн	3,48	

# Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (III)

# Beispiel (III-1)

$$NH_2$$
 $N-O$ 
 $(III-1)$ 

16,50 g (80,48 mmol) 4-Allyloxyiminomethyl-phenyl-boronsäure (V-1) und 13,84 g (80,48 mmol) 2-Bromanilin werden mit 0,50 g (0,43 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium in einem Gemisch aus 100 ml 1,2-Dimethoxyethan und 100 ml Wasser vorgelegt. Nach Zugabe von 34,12 g (321,92 mmol) Natriumcarbonat wird das Gemisch 12 h auf Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und zweimal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 400 ml Wasser gewaschen, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Methyl-tert.-butyl-ether 3:1).

Man erhält 4,3 g (15 % der Theorie) an 2'-Amino-biphenyl-4-carbaldehyd-O-allyl-oxim. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = 8,33$  ppm (s, 1H)

#### Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (V)

# Beispiel (V-1)

13,69 g (91,28 mmol) Formylphenylboronsäure, 10,0 g O-Allylhydroxylamin-Hydrochlorid (91,28 mmol) und 9,36 g (114,10 mmol) Natriumacetat werden 12 h bei Raumtem-

peratur in einem Gemisch aus 100 ml Methanol und 40 ml Wasser gerührt. Zur Aufarbeitung wird unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand in 150 ml Wasser verrührt, über einer Glasfritte abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet.

Man erhält 16,5 g (84,6 % der Theorie) an 4-Allyloxyiminomethyl-phenyl-boronsäure.  $^{1}$ H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8,27$  ppm (s, 1H)

# Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (VIII)

#### Beispiel (VIII-1)

10,00 g (47,33 mmol) 1-(2'-Amino-biphenyl-4-yl)-ethanon (XIV-1) und 4,79 g (47,33 mmol) Triethylamin, gelöst in 150 ml Toluol, werden bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten mit 8,33 g (47,33 mmol) 2-Chlor-nicotinoylchlorid, gelöst in 20 ml Toluol, versetzt. Man erwärmt auf 50°C und lässt 10 h nachreagieren. Zur Aufarbeitung wird abgekühlt, mit 100 ml Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Man erhält 13,7 g (82,3 % der Theorie) an N-(4'-Acetyl-biphenyl-2-yl)-2-chlornicotinamid mit dem LogP (pH 2,3) = 2,12.

# Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (XIV)

## Beispiel (XIV-1)

$$\begin{array}{c} & & \text{NH}_2 \\ & & \text{CH}_3 \end{array} \tag{XIV-1}$$

15,74 g (91,48 mmol) 2-Bromanilin, 15,00 g 4-Acetylphenylboronsäure (91,48 mmol) und 0,529 g Tertrakis(triphenylphosphin)palladium (0) (0,457 mmol) werden in 150 ml Dimethoxyethan vorgelegt. 38,78 g (365,93 mmol) Natriumcarbonat, gelöst in 150 ml Wasser, werden innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Man erwärmt auf Rückflusstemperatur und lässt 15 h nachrühren. Zur Aufarbeitung wird abgekühlt und zweimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Essigsäureethylester 3:1).

Man erhält 15,0 g (72,6 % der Theorie) an 1-(2'-Amino-biphenyl-4-yl)-ethanon mit dem LogP (pH 2,3) = 1,80.

Die Bestimmung der in Tabelle 1 angegebenen LogP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich (pH 2,3): 0,1 % wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren LogP-Werte bekannt sind (Bestimmung der LogP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

## **Anwendungsbeispiele**

### Beispiel A

#### Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:



Venturia – Test (Apfel) / protektiv

	Venturia – Test (Apfel) / protektiv					
Wirk		Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %			
2	F <sub>3</sub> C N N S CH <sub>3</sub>	100	98			
4	F <sub>3</sub> C N H CH <sub>3</sub>	100	91			
6	H <sub>3</sub> C N H CH <sub>2</sub>	100	97			
5	F <sub>3</sub> C N CH <sub>2</sub>	. 100	100			
13	F <sub>3</sub> C N CH	100	100			



Tabelle A:

Venturia – Test (Apfel) / protektiv

	Venturia – Test (Apfel) / protektiv				
Wirk	stoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %		
7	F <sub>2</sub> HC N N N CH <sub>3</sub>	100	100		
8	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>3</sub>	100	100 <sub>.</sub>		
9	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>2</sub>	100	100		
10	F <sub>2</sub> HC N H CH <sub>3</sub>	100	100		

# Beispiel B

# Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:



Botrytis – Test (Bohne) / protektiv

Botrytis – Test (Bohne) / protektiv					
Wirk	stoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %		
2	F <sub>3</sub> C N S N S CH <sub>3</sub>	500	98		
3	O THE CI	500	95		
6	H <sub>3</sub> C N H CH <sub>2</sub>	500	98		
5	F <sub>3</sub> C N H CH <sub>2</sub>	500	83		
13	F <sub>3</sub> C N CH	500	100		



Tabelle B:

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Wirk	stoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
7	F <sub>2</sub> HC N N N CH <sub>3</sub>	500	96
8	F <sub>2</sub> HC N N S CH <sub>3</sub>	500	85
9	F <sub>2</sub> HC N H CH <sub>2</sub>	500	95
10	F <sub>2</sub> HC N H CH <sub>2</sub>	500	95

#### Beispiel C

#### Alternaria - Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel:

49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

**Emulgator:** 

1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 Stunden bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:



Alternaria – T	est (	Tomate	16	protektiv
IMCCI Hat la - 1		TAME	,,,	DI OCCIZEI I

Wirk	Alternaria – Test (Tomate) / pro	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
1	H <sub>3</sub> C N H CH <sub>3</sub>	750	90
2	F <sub>3</sub> C N N S CH <sub>3</sub>	750	90
6	H <sub>3</sub> C N F CH <sub>2</sub>	750	100
5	F <sub>3</sub> C N H CH <sub>2</sub>	750	100
11	F <sub>3</sub> C N CH <sub>2</sub>	750	100



Alternaria – Test (Tomate) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
12 CI CH <sub>2</sub>	750	100

#### Beispiel D

#### Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel:

25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator:

0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Puccinia recondita* in einer 0,1%igen wässrigen Agarlösung inokuliert. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und eine relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln zu begünstigen.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:



Danasinia	T	/XX/at-a-)	/ mmataletine
Puccinia.	- i est	( weizen i	/ protektiv

Wirkstoff		Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
1	H <sub>3</sub> C N H CH <sub>3</sub>	500	100
6	H <sub>3</sub> C N F CH <sub>2</sub>	500	100
7	F <sub>2</sub> HC N N N O CH <sub>3</sub>	500	100
10	F <sub>2</sub> HC N H CH <sub>3</sub>	500	100
15	F <sub>2</sub> HC N H CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	500	100



Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff		Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
40	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	500	100
55	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C	500	100
69	F <sub>2</sub> HC N CH H <sub>3</sub> C	500	100
72	F <sub>2</sub> HC N CH H <sub>3</sub> C	500	100

# Beispiel E

#### Plutella-Test

Lösungsmittel:

100 Gewichtsteile Aceton

1900 Gewichtsteile Methanol

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Methanol auf die gewünschten Konzentrationen.

Auf eine genormte Menge Kunstfutter wird eine angegebene Menge Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration pipettiert. Nachdem das Methanol verdunstet ist, werden ca. 200-300 Eier der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) auf das Futter gegeben.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Eier in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle E:

Plutella-Test

Plutena-Test				
Wirkstoff		Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungs- grad in % nach 7 <sup>d</sup>	
15	F <sub>2</sub> HC N S CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> C	1000	95	
22	S—CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C	1000	95	

- 91 -

# PCT/EP2003/013498

#### Patentansprüche

# 1. Biphenylcarboxamide der Formel (I)

in welcher

R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

Z für C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkinyl mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, oder (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl) steht,

X und Y unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2, 3 oder 4 steht,

n für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2, 3 oder 4 steht,

und

A für einen Rest der Formel

$$R^1$$
 $N$ 
 $R^2$ 
 $R^3$ 

steht, worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Aminocarbonyl, Aminocarbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl

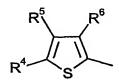
genalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen, steht und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio steht und

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl) mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen oder für Phenyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel



steht, worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

R<sup>6</sup> für Halogen, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

oder

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>11</sup> für Halogen, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>13</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R<sup>14</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

X1 für S (Schwefel), für SO, SO2 oder CH2 steht und

p für 0, 1 oder 2 steht,

oder

A für einen Rest der Formel

R<sup>15</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>16</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>17</sup> für Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl oder für gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder Benzoyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

R<sup>22</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>23</sup> und R<sup>24</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen stehen und

R<sup>25</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>26</sup> für Wasserstoff, Halogen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R<sup>27</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

R<sup>28</sup> für Wasserstoff, Halogen, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht und

R<sup>29</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel



steht, worin

R<sup>30</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>31</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht und

R<sup>32</sup> für Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

$$\bigcap_{O}$$
  $\mathbb{R}^{33}$ 

steht, worin

R<sup>33</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

oder

R<sup>34</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht.

- 2. Biphenylcarboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
  - R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,
  - Z für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkinyl mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, oder (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl) steht,
  - X und Y unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen stehen,
  - m für 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht,
  - n für 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht,

und

A für einen Rest der Formel

$$R^1$$
 $N$ 
 $R^2$ 
 $R^3$ 

steht, worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Aminocarbonyl, Aminocarbonylmethyl, Aminocarbonylethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor, Chlor- und/oder Bromatomen, Trifluormethylthio oder Difluormethylthio steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio steht und

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor und/oder Bromatomen oder für Phenyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor-und/oder Bromatomen stehen und

R<sup>6</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor-und/oder Bromatomen stehen und

R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht,

oder

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>11</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Trifluormethylthio, Difluormethylthio steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>13</sup> für Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht und

R<sup>14</sup> für Methyl oder Ethyl steht,

X1 für S (Schwefel), für SO, SO2 oder CH2 steht und

p für 0, 1 oder 2 steht,

oder

R<sup>15</sup> für Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>16</sup> für Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>17</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Isopropyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht und

R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Methylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht,

oder

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen und

R<sup>22</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>23</sup> und R<sup>24</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Nitro, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen und

R<sup>25</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>26</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht und

R<sup>27</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>28</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Cyano, Methyl, Ethyl oder für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht und

R<sup>29</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A f
ür einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>30</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>31</sup> für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

R<sup>32</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht,

oder

$$\bigcup_{O}$$
  $\mathbb{R}^{33}$ 

R<sup>33</sup> für Methyl, Ethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>34</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht.

- 3. Biphenylcarboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
  - R für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl steht,
  - Z für Allyl, 2-Butenyl, 2-Methyl-allyl, 1-Methyl-allyl, 3-Methyl-2-butenyl, Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3,3-Difluorallyl, 3,3-Dichlorallyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl steht,
  - X und Y unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio stehen,
  - m für 0 oder 1 steht,
  - n für 0, 1 oder 2 steht, wobei Y für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 steht,

und

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Monofluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trifluormeth

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio steht und

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Phenyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>6</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Trichlormethoxy steht,

oder

A für einen Rest der Formel

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht,

oder

#### A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek,-Butyl, tert,-Butyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethylthio, Difluormethylthio, Difluormethylthio, Difluormethylthio oder Trichlormethylthio steht,

oder

#### A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>11</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek,-Butyl, tert,-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethyl, Trichlormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio steht und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek,-Butyl, tert,-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Trichlormethoxy steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>13</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>14</sup> für Methyl oder Ethyl steht,

X1 für S (Schwefel), für SO, SO2 oder CH2 steht und

p für 0, 1 oder 2 steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>15</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>16</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

R<sup>17</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

R<sup>18</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl,
Difluormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Hydroxymethyl oder Hydroxyethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>20</sup> und R<sup>21</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>22</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>23</sup> und R<sup>24</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl stehen und

R<sup>25</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

steht, worin

R<sup>26</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>27</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>28</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Methylamino, Dimethyamino, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluormethyl oder Trichlormethyl steht und

R<sup>29</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>30</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>31</sup> für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

R<sup>32</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>33</sup> für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl oder Trichlormethyl steht,

oder

A für einen Rest der Formel

steht, worin

R<sup>34</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluor-methyl steht.

#### 4. Biphenylcarboxamide der Formel (I-1)

$$A \longrightarrow X_{m}$$

$$Y_{n} \longrightarrow X_{m}$$

$$Q \longrightarrow X_{m}$$

in welcher

R, Z, X, Y, m, n und A die in einem der Ansprüche 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben.

- 5. Verfahren zur Herstellung von Biphenylcarboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
  - a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

in welcher

A die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

G für Halogen, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy steht,

mit Anilin-Derivaten der Formel (III)

in welcher

R, Z, X, Y, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

b) Carboxamid-Derivate der Formel (TV)

in welcher

A, X und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

Hal<sup>1</sup> für Brom oder Iod steht,

mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

$$G^{1}O_{B}OG^{2}$$

$$V_{n} N_{O}Z$$

$$(V)$$

in welcher

R, Z, Y und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

c) Carboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

$$A \longrightarrow X_{m}$$

$$G^{1}O \longrightarrow G^{2}$$

$$(VI)$$

in welcher

A, X und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

mit Phenyloxim-Derivaten der Formel (VII)

in welcher

R, Z, Y und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

÷

Hal<sup>1</sup> für Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

#### d) Biphenylacyl-Derivate der Formel (VIII)

in welcher

A, R, X, Y, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel (IX)

$$Z-O-NH_2 \times HCI$$
 (IX)

in welcher

Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

### e) Hydroxyimino-Derivate der Formel (I-a)

in welcher

A, R, X, Y, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (X)

(X)

Z-E

in welcher

Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat,

E für Chlor, Brom, Iod, Methansulfonyl oder p-Toluolsulfonyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

f) Carboxamid-Derivate der Formel (IV)

in welcher

A, X und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, Hal<sup>1</sup> für Brom oder Iod steht,

mit Phenyloxim-Derivaten der Formel (VII)

in welcher

R, Z, Y und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
Hal<sup>1</sup> für Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Palladium- oder Platin-Katalysators und in Gegenwart von 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- 6. Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Biphenylcarboxamid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 7. Verwendung von Biphenylcarboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen.
- 8. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Biphenylcarboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Biphenylcarboxamide der Formel
   (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 10. Anilin-Derivaten der Formel (III)

in welcher

R, Z, X, Y, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

#### 11. Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

$$G^1O_BOG^2$$

$$V_n = V_0 Z$$

$$(V)$$

in welcher

R, Z, Y und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und  $G^1$  und  $G^2$  jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen.

#### 12. Carboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

$$A \downarrow N \downarrow X_m$$

$$G^1O^B OG^2$$
(VI)

in welcher

A, X und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und  $G^1$  und  $G^2$  jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen.

#### 13. Biphenylacyl-Derivate der Formel (VIII)

in welcher

A, R, X, Y, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

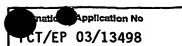
#### 14. 2-Benzaldehyd-anilin-Derivaten der Formel (XIV)

$$H_2N$$
 $Y_n$ 
 $X_m$ 
 $X_m$ 
 $X_m$ 
 $X_m$ 
 $X_m$ 
 $Y_n$ 
 $X_m$ 
 $X_m$ 
 $X_m$ 
 $Y_n$ 
 $X_m$ 
 $Y_n$ 
 $Y_n$ 

in welcher

R, X, Y, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D231/14 C07D333/38 C07D277/20 C07D307/68 C07D327/06 A01N43/08 A01N43/10 C07D213/82 C07D207/34 A01N43/02 A01N43/18 A01N43/56 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO7D A01N IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to daim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-14 X WO 02/08197 A (MAULER MACHNIK ASTRID ; DUNKEL RALF (DE); KUGLER MARTIN (DE); RIECK HE) 31 January 2002 (2002-01-31) cited in the application the whole document 1-14 X WO 02/08195 A (MAULER MACHNIK ASTRID ; DUNKEL RALF (DE); KUGLER MARTIN (DE); RIECK HE) 31 January 2002 (2002-01-31) cited in the application the whole document 1 - 14EP 0 579 124 A (BASF AG) Α 19 January 1994 (1994-01-19) the whole document Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X Special categories of cited documents: "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. citation or other special reason (as specified) \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 25/03/2004 18 March 2004 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Von Daacke, A Fax: (+31-70) 340-3016



Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)				
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:					
1. <b>X</b>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:				
hı	Ithough claims 7 and 8 are directed to a method of treatment of the uman/animal body, the search has been carried out and based on the alleged ffects of the compound/composition.				
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:				
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).				
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)				
This Int	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:				
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.				
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.				
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:				
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:				
Remar	k on Protest  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  No protest accompanied the payment of additional search fees.				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PC: 03/13498

		<b></b>		10.	007 10430
Patent document dited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0208197	Α	31-01-2002	DE	10122447 A1	18-04-2002
NO OLUCISI	••	01 01 2002	ΑŪ	7848001 A	05-02-2002
			BR	0112676 A	24-06-2003
			CN	1444564 T	24-09-2003
			WO	0208197 A1	31-01-2002
			EP	1305292 A1	02-05-2003
			HU	0301661 A2	28-08-2003
			JP	2004504383 T	12-02-2004
			บร	2004039043 A1	26-02-2004
WO 0208195	Α	31-01-2002	DE	10122097 A1	07-02-2002
			AU	7063001 A	05-02-2002
			BR	0112927 A	01-07-2003
			CN	1466578 T	07-01-2004
			WO	0208195 A1	31-01-2002
			EP	1313709 A1	28-05-2003
			HU	0301189 A2	28-08-2003
EP 0579124	Α	19-01-1994	AT	144246 T	15-11-1996
			ΑT	172597 T	15-11-1998
			AU	4197593 A	20-01-1994
			CA	2100386 A1	16-01-1994
			CZ	9301401 A3	19-10-1994
			DE	59304170 D1	21-11-1996
			DE	59309100 D1	03-12-1998
			DK	579124 T3	18-11-1996
			EE	3098 B1	15-06-1998
			EP	0579124 A1	19-01-1994
			EP	0672347 A1	20-09-1995
			ES	2093327 T3	16-12-1996 28-02-1997
			GR	3021583 T3	28-02-1997 28-03-1995
			HU	67361 A2	28-03-1995 22-12-1999
			IL	106321 A	17-09-2002
			JP	3325343 B2	30-08-1994
			JP	6239823 A 950100 A	28-06-1996
			MD NZ	248155 A	27-09-1994
			RU	248155 A 2127256 C1	10-03-1999
			US	5358968 A	25-10-1994
			US	5556884 A	17-09-1996
			ZA	9305070 A	16-01-1995
					10 01 1995

s Aktenzeichen INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT PCT. 03/13498 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D231/14 C07D333/38 C07D307/68 C07D327/06 C07D277/20 A01N43/02 A01N43/08 A01N43/10 C07D213/82 C07D207/34 A01N43/18 A01N43/56 Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO7D A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie® 1 - 14X WO 02/08197 A (MAULER MACHNIK ASTRID ; DUNKEL RALF (DE); KUGLER MARTIN (DE); RIECK HE) 31. Januar 2002 (2002-01-31) in der Anmeldung erwähnt

	das ganze Dokument	
х	WO 02/08195 A (MAULER MACHNIK ASTRID ; DUNKEL RALF (DE); KUGLER MARTIN (DE); RIECK HE) 31. Januar 2002 (2002-01-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1–14
А	EP 0 579 124 A (BASF AG) 19. Januar 1994 (1994-01-19) das ganze Dokument	1–14
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu  X  Siehe Anhang Patentfamilie nehmen	
	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem entlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert." oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	internationalen Anmeldedatum t worden ist und mit der

dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18. Maerz 2004 25/03/2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevolimächtigter Bedlensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Von Daacke, A

Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

\*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

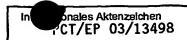
Fax: (+31-70) 340-3016

"E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach





Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
1. X Ansprüche Nr. well sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Although claims 7 and 8 are directed to a method of treatment of the human/animal body, the search has been carried out and based on the alleged effects of the compound/composition.
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, n
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handeit, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchlerbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs  Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## INTERNATIONAL

Internation Aldenzeichen
PCT 03/13498

			101/	PC1/ U3/13496	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 0208197	A 31-01-2002	AU BR CN WO EP HU JP 200	0122447 A1 7848001 A 0112676 A 1444564 T 0208197 A1 1305292 A1 0301661 A2 4504383 T 4039043 A1	18-04-2002 05-02-2002 24-06-2003 24-09-2003 31-01-2002 02-05-2003 28-08-2003 12-02-2004 26-02-2004	
WO 0208195	A 31-01-2002	DE 1 AU BR CN WO EP	0122097 A1 7063001 A 0112927 A 1466578 T 0208195 A1 1313709 A1 0301189 A2	07-02-2002 05-02-2002 01-07-2003 07-01-2004 31-01-2002 28-05-2003 28-08-2003	
EP 0579124	A 19-01-1994	AT AU CA CZ DE 5 DE 5 DK EE EP	144246 T 172597 T 4197593 A 2100386 A1 9301401 A3 9304170 D1 59309100 D1 579124 T3 3098 B1 0579124 A1 0672347 A1 2093327 T3 3021583 T3 67361 A2 106321 A 3325343 B2 6239823 A 950100 A 248155 A 2127256 C1 5358968 A 5556884 A 9305070 A	15-11-1996 15-11-1998 20-01-1994 16-01-1994 19-10-1994 21-11-1996 03-12-1998 18-11-1996 15-06-1998 19-01-1994 20-09-1995 16-12-1996 28-02-1997 28-03-1995 22-12-1999 17-09-2002 30-08-1994 28-06-1996 27-09-1994 10-03-1999 25-10-1994 17-09-1996 16-01-1995	